

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-095942

(43)Date of publication of application : 14.04.1998

(51)Int.Cl.

C09D 11/02

(21)Application number : 08-253593

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 25.09.1996

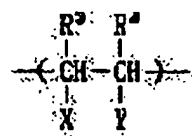
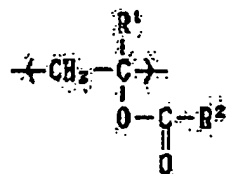
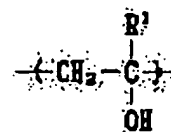
(72)Inventor : KUBODERA SEIICHI

## (54) RECORDING LIQUID FOR AQUEOUS INKJET RECORDING

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject recording liquid capable of forming images free from white spots or irregular dots by compounding a recording liquid containing a water-soluble dye with a specific compound at a specific ratio.

**SOLUTION:** This recording liquid contains a water-soluble dye and also a compound of the formula R(SP)<sub>n</sub> [R is a hydrophobic group or a hydrophobic polymer; P is a polymer containing at least one selected from formulae I to III (R<sub>1</sub> is H or a 1-6C alkyl; R<sub>2</sub> is H or a 1-10C alkyl; R<sub>3</sub> is H or CH<sub>3</sub>; R<sub>4</sub> is H, CH<sub>3</sub>, etc.; X is H, COOH, etc.; Y is COOH, SO<sub>3</sub>H, etc.) and having a degree of polymerization of 10 and 3500; (n)=1, 2] at a ratio of 0.1-5wt.% based on the total amount of the recording liquid. This recording liquid is excellent in spreading performance on a recording paper and free from the occurrence of ejection failure and irregular scattering, and therefore can produce uniform and clear images.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-95942

(43)公開日 平成10年(1998)4月14日

(51)Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 0 9 D 11/02

識別記号

F I  
C 0 9 D 11/02

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁)

(21)出願番号 特願平8-253593

(22)出願日 平成8年(1996)9月25日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 久保寺 征一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 水性インクジェット記録用記録液

(57)【要約】 (修正有)

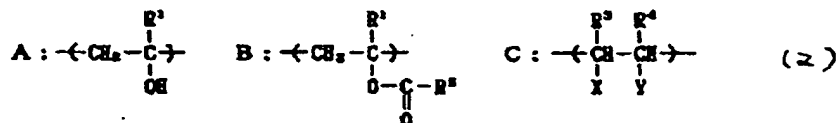
【課題】記録液の広がり良好で均一で鮮明な画像を得ることができる水性インクジェット記録用記録液を提供する。

【解決手段】水溶性染料を含有する水性インクジェット記録用記録液において、式(I)で表される化合物を記録液全量に対して0.1-5重量%含有。

$R-(S-P)_n$  (1)

【式(I)中、Rは疎水性基または疎水性重合体を表し、Pは下式(2)構造単位A、B及びCのうちの少な

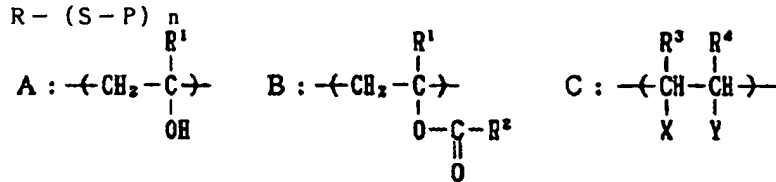
くとも1つを含み、重合度が10以上3500以下の重合体を表す。nは1-2。R<sup>1</sup>は-H又はのC<sub>1</sub>-6アルキル基を、R<sup>2</sup>は-H又はC<sub>1</sub>-10のアルキル基を、R<sup>3</sup>は-H又は-CH<sub>3</sub>を、R<sup>4</sup>はH、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>COOH又は-CNを、Xは-H、-COOH又は-CONH<sub>2</sub>を、Yは-COOH、-SO<sub>3</sub>H、-OSO<sub>3</sub>H、-CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H、-CONHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H又は-CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup>。]



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性染料を含有する水性インクジェット記録用記録液において、下記一般式（I）で表される化合物を記録液全量に対して0.1～5重量%含有することを特徴とする水性インクジェット記録用記録液。

一般式（I）



ここで、R<sup>1</sup> は-H又は炭素数1～6のアルキル基を表わし、R<sup>2</sup> は-H又は炭素数1～10のアルキル基を表わし、R<sup>3</sup> は-H又は-CH<sub>3</sub>を表わし、R<sup>4</sup> はH、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>COOH（アンモニウム基又は金属塩を含む）又は-CNを表わし、Xは-H、-COOH（アンモニウム基又は金属塩を含む）又は-CONH<sub>2</sub>を表わし、Yは-COOH（アンモニウム基又は金属塩を含む）、-SO<sub>3</sub>H（アンモニウム基又は金属塩を含む）、-OSO<sub>3</sub>H（アンモニウム基又は金属塩を含む）、-CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H（アンモニウム基又は金属塩を含む）、-CONHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H（アンモニウム基又は金属塩を含む）又は-CONHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup>を表わす。]

【請求項2】 前記Pが前記構造単位A、B、及びCからなり、A、B、Cの含率をそれぞれx、y及びzモル%とすると、x+y+z=100、0≤x≤100、0≤y≤75、0≤z≤100の関係である請求項1記載の水溶性インクジェット記録用記録液。

【請求項3】 前記Pの重合度が10～500である請求項1乃至請求項2に記載の水溶性インクジェット記録用記録液。

【請求項4】 前記R<sup>1</sup>が、置換又は未置換の脂肪族基、芳香族基又は脂環基である請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の水溶性インクジェット記録用記録液。

【請求項5】 前記R<sup>1</sup>が-Hであり、R<sup>2</sup>が-CH<sub>3</sub>であり、Pの構造単位Cがイタコン酸又はマレイン酸である請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の水溶性インクジェット記録用記録液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は水性インクジェット記録用記録液に関し、特に記録液を記録ヘッドのノズルから吐出させ、記録紙上に画像を形成するに際し、画像の白ヌケ又はドットみだれの発生を防止するのに好適な水性インクジェット記録用記録液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、インクジェット記録用記録方式に

【式（I）中、Rは疎水性基または疎水性重合体を表し、Pは下記構造単位A、B及びCのうちの少なくとも1つを含み、重合度が10以上3500以下の重合体を表す。nは1又は2を表す。

## 【化1】

は、インキを微細なノズルからインキ滴として噴射し、各インキ滴は電気信号により所定の静電気が付与され、高圧偏向電極により静電偏向され、所定のドットマトリックスに従って、文字や図形等を記録紙の表面に形成する方式、インキを微細なノズルから高圧電極で静電的にインキ滴として引き出して加速し、偏向電極によりインキ滴を静電偏向し、所定のドットマトリックスに従って、文字や図形を記録紙表面に形成する方式、及び電気信号に応じてインキ滴を噴射させ、所定のドットマトリックスに従って、文字や図形を記録紙表面に形成する方式等がある。

【0003】 このようなインクジェット記録方式において、均一で鮮明な画像を得るためには、（1）記録紙上における記録液（インキ）の広がり良好でドット間のヌケ（白ヌケ）がないこと、（2）インキの吐出ムラがなく、ドットの異常な飛散（ドットみだれ）がないこと等が要求される。しかしながら、従来の水性インクジェット記録用記録液は、これらの特性を十分に満足できるものではなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、白ヌケやドットみだれのない画像を形成することができる水性インクジェット記録用記録液を提供することにある。

## 【0005】

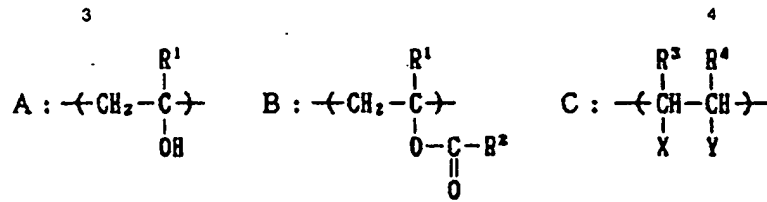
【課題を解決するための手段】 上記した目的は、水溶性染料を含有する水性インクジェット記録用記録液において、下記一般式（I）で表される化合物を記録液全量に対して0.1～5重量%含有することを特徴とする水性インクジェット記録用記録液によって達成される。

一般式（I） R-(S-P)<sub>n</sub>

【式（I）中、Rは疎水性基または疎水性重合体を表し、Pは下記構造単位A、B及びCのうちの少なくとも1つを含み、重合度が10以上3500以下の重合体を表す。nは1又は2を表す。

## 【0006】

## 【化2】



【0007】ここで、R<sup>1</sup> は-H又は炭素数1~6のアルキル基を表わし、R<sup>2</sup> は-H又は炭素数1~10のアルキル基を表わし、R<sup>3</sup> は-H又は-CH<sub>3</sub>を表わし、R<sup>4</sup>はH、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>COOH（アンモニウム基又は金属塩を含む）又は-CNを表わし、Xは-H、-COOH（アンモニウム基又は金属塩を含む）又は-CONH<sub>2</sub>を表わし、Yは-COOH（アンモニウム基又は金属塩を含む）、-SO<sub>3</sub>H（アンモニウム基又は金属塩を含む）、-OSO<sub>3</sub>H（アンモニウム基又は金属塩を含む）、-CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H（アンモニウム基又は

金属塩を含む）、-CONHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H（アンモニウム基又は金属塩を含む）又は-CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup>を表わす。】

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の水溶性インクジェット記録用記録液における水溶性染料は、水溶性である限りとくに制約はないが、直接染料、酸性染料、反応性染料、塩基性染料等が使用可能であり、これらの染料は、例えば、以下に例示のものが挙げられる。

【0009】

〔1〕直接染料

C. I.	Direct	Yellow	27	(C. I. 13950)
C. I.	Direct	Yellow	28	(C. I. 19555)
C. I.	Direct	Yellow	33	(C. I. 29020)
C. I.	Direct	Yellow	39	
C. I.	Direct	Yellow	50	(C. I. 29025)
C. I.	Direct	Yellow	86	
C. I.	Direct	Yellow	100	

【0010】

C. I.	Direct	Red	62	(C. I. 29175)
〃	〃	〃	75	(C. I. 25380)
〃	〃	〃	79	(C. I. 29065)
〃	〃	〃	80	(C. I. 35780)
〃	〃	〃	83	(C. I. 29225)
〃	〃	〃	99	
〃	〃	〃	220	
〃	〃	〃	224	
〃	〃	〃	47	(C. I. 25410)
〃	〃	〃	48	(C. I. 29125)
〃	〃	〃	51	(C. I. 27905)
〃	〃	〃	90	
〃	〃	〃	94	

【0011】

C. I.	Direct	Blue	1	(C. I. 24410)
〃	〃	〃	8	
〃	〃	〃	71	(C. I. 34140)
〃	〃	〃	76	(C. I. 24411)
〃	〃	〃	78	(C. I. 34200)
〃	〃	〃	80	
〃	〃	〃	86	(C. I. 74180)
〃	〃	〃	98	(C. I. 23155)
〃	〃	〃	106	(C. I. 51300)
〃	〃	〃	108	(C. I. 51320)
〃	〃	〃	123	(C. I. 26705)
〃	〃	〃	163	(C. I. 33560)

5

6

【0012】

◇	◇	◇	165
C. I.	Direct	Black	19 (C. I. 35255)
◇	◇	◇	38 (C. I. 30235)
◇	◇	◇	71 (C. I. 25040)
◇	◇	◇	74 (C. I. 34180)
◇	◇	◇	75 (C. I. 35870)
◇	◇	◇	112
◇	◇	◇	117

【0013】

10

(II) 酸性染料

C. I.	Acid	Yellow	17 (C. I. 18965)
◇	◇	◇	23 (C. I. 19140)
◇	◇	◇	25 (C. I. 18835)
◇	◇	◇	29 (C. I. 18900)
◇	◇	◇	38 (C. I. 25135)
◇	◇	◇	49
◇	◇	◇	59
◇	◇	◇	61
◇	◇	◇	99 (C. I. 13900)
◇	◇	◇	111
◇	◇	◇	114
◇	◇	◇	116

【0014】

C. I.	Acid	Red	1 (C. I. 18050)
◇	◇	◇	8 (C. I. 14900)
◇	◇	◇	32 (C. I. 17065)
◇	◇	◇	35 (C. I. 18065)
◇	◇	◇	37 (C. I. 17045)
◇	◇	◇	42 (C. I. 17070)
◇	◇	◇	52 (C. I. 45100)
◇	◇	◇	80 (C. I. 68215)
◇	◇	◇	82 (C. I. 68205)
◇	◇	◇	83 (C. I. 65220)
◇	◇	◇	119
◇	◇	◇	131
◇	◇	◇	133 (C. I. 17995)
◇	◇	◇	134 (C. I. 24810)
◇	◇	◇	154 (C. I. 24800)
◇	◇	◇	184 (C. I. 15685)
◇	◇	◇	249 (C. I. 18134)
◇	◇	◇	254
◇	◇	◇	256

【0015】

C. I.	Acid	Violet	11 (C. I. 17060)
◇	◇	◇	34 (C. I. 61710, 61800)
◇	◇	◇	75

【0016】

C. I.	Acid	Blue	9 (C. I. 42090)
-------	------	------	-----------------

7

8

〃	〃	〃	29 (C. I. 20460)
〃	〃	〃	126
〃	〃	〃	171
〃	〃	〃	175
〃	〃	〃	183

【0017】

C. I.	Acid	Black	1 (C. I. 20470)
〃	〃	〃	24 (C. I. 26370)
〃	〃	〃	26 (C. I. 26070)
〃	〃	〃	48 (C. I. 65005)
〃	〃	〃	52 (C. I. 15711)
〃	〃	〃	58
〃	〃	〃	60
〃	〃	〃	94 (C. I. 30336)
〃	〃	〃	107
〃	〃	〃	109
〃	〃	〃	119
〃	〃	〃	131
〃	〃	〃	155

【0018】

20

(III) 反応性染料

C. I.	Reactive	Blue	7 (C. I. 74460)
〃	〃	〃	14
〃	〃	〃	15
〃	〃	〃	18
〃	〃	〃	21
〃	〃	〃	25

【0019】

C. I.	Reactive	Yellow	1
〃	〃	〃	2 (C. I. 18972)
〃	〃	〃	3 (C. I. 13245)
〃	〃	〃	13
〃	〃	〃	14
〃	〃	〃	15
〃	〃	〃	17 (C. I. 18852)

【0020】

C. I.	Reactive	Red	2
〃	〃	〃	6 (C. I. 17965)
〃	〃	〃	11
2 〃	〃	〃	17 (C. I. 18155)
〃	〃	〃	23
〃	〃	〃	66

【0021】

C. I.	Reactive	Violet	2 (C. I. 18157)
〃	〃	〃	4
〃	〃	〃	8
〃	〃	〃	9

【0022】

(IV) 塩基性染料

C. I.	Basic	Yellow	11 (C. I. 48055)
-------	-------	--------	------------------

9

10

〃	〃	〃	14
〃	〃	〃	21
〃	〃	〃	32

## 【0023】

C. 1.	Basic	Red	1 (C. 1. 45160)
〃	〃	〃	2 (C. 1. 50240)
〃	〃	〃	9 (C. 1. 42500)
〃	〃	〃	12 (C. 1. 48070)
〃	〃	〃	13 (C. 1. 48015)

## 【0024】

C. 1.	Basic	Violet	3 (C. 1. 42555)
〃	〃	〃	7 (C. 1. 48020)
〃	〃	〃	14 (C. 1. 42510)

## 【0025】

C. 1.	Basic	Black	3 (C. 1. 51005)
〃	〃	〃	9 (C. 1. 52015)
〃	〃	〃	24 (C. 1. 52030)
〃	〃	〃	25 (C. 1. 52025)

【0026】これらの染料のインキ組成物中への添加量は被印字体（記録紙）表面にインクジェットされた像の色彩強度により決定される。像の色彩強度はインキと被印字体との相互作用で決まってくるものであり、これら染料のインキへの添加量は被印字体との関係で決められる。このため、イエロー、マゼンダ、シアンおよびブラックインキ調整にはそれぞれの色のインキにおいて1種または2種以上の水溶性染料を全インキ組成物重量に対し0.2～1.5重量部添加、望ましくは0.5～1.0重量部添加することが好ましく、最も好適には2～9重量部である。

【0027】本発明は、上記した水溶性染料と共に下記

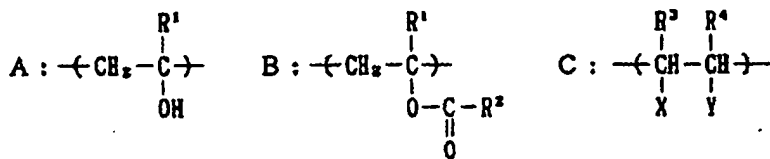
一般式（I）で表わされる化合物を記録液全量に対して0.1～5重量部含有する。一般式（I）で表される化合物の含有量が0.1重量部より少ないとドットの異常な飛散が発生し、5重量部を超えるとノズルにおける吐出性が不安定になる。

一般式（I）  $R-(S-P)_n$

（式（I）中、Rは疎水性基または疎水性重合体を表し、Pは下記構造単位A、B及びCのうちの少なくとも1つを含み、重合度が10以上3500以下の重合体を表す。nは1又は2を表す。）

## 【0028】

## 【化3】



【0029】ここで、R<sup>1</sup> は-H又は炭素数1～6のアルキル基を表わし、R<sup>2</sup> は-H又は炭素数1～10のアルキル基を表わし、R<sup>3</sup> は-H又は-CH<sub>3</sub>を表わし、R<sup>4</sup> はH、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>COOH（アンモニウム基又は金属塩を含む）又は-CNを表わし、Xは-H、-COOH（アンモニウム基又は金属塩を含む）又は-CONH<sub>2</sub>を表わし、Yは-COOH（アンモニウム基又は金属塩を含む）、-SO<sub>3</sub>H（アンモニウム基又は金属塩を含む）、-OSO<sub>3</sub>H（アンモニウム基又は金属塩を含む）、-CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H（アンモニウム基又は金属塩を含む）、-CONHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H（アンモニウム基又は金属塩を含む）又は-CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sup>-</sup>を表わす。）

【0030】上記一般式（I）で表わされる化合物の代

表的な例として、ビニルアルコールとビニルエステルのランダム又はブロック共重合体あるいは更にカルボキシル基等のアニオン性基を有する第3モノマー成分を含むビニルアルコールとビニルエステルのランダム又はブロック共重合体の末端をアルキル基又は疎水性重合体で変性したものが挙げられる。一般式（I）において、R<sup>1</sup> は-Hが好ましく、R<sup>2</sup> は-CH<sub>3</sub>が好ましい。一般式（I）におけるRの疎水性基としては、脂肪族基（例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基など）、芳香族基（例えばフェニル基、ナフチル基など）及び脂環基があり、これらは置換されているものも含む。置換基としては、脂肪族基、芳香族基、脂環基、複素環基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、N-置換スルファモイル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、ア

ルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキル基、アシル基などが挙げられる。

【0031】一般式(I)におけるRの疎水性基がアルキル基の場合には、炭素数3~70、好ましくは4~50、特に8~24が好ましい。更に、Rは、置換又は未置換の、脂環基、芳香族炭化水素基又は疎水性重合体の場合、水溶性染料との相溶性が高く、水溶性染料の分散安定性を高める効果がより大きい。

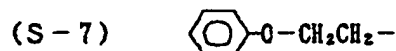
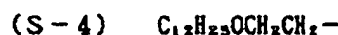
【0032】また、一般式(I)におけるRが疎水性重合体の場合、ポリスチレン及びその誘導体、ポリメタクリル酸エステル(例えばポリメタクリル酸メチル)及びその誘導体、ポリアクリル酸エステル及びその誘導体、ポリブテン、ポリ酢酸ビニル、ポリパーサチック酸ビニル等に代表される水に不溶性のビニル重合体やビニル共

重合体、ポリオキシプロピレンやポリオキシテトラメチレンの如き水に不溶性のポリオキシアルキレン類、更にはポリアミド及びポリエステル等の水不溶性重合体等が挙げられる。特にポリスチレン及びその誘導体、ポリメタクリル酸エステル及びその誘導体、ポリアクリル酸エステル及びその誘導体並びにポリ塩化ビニルが好ましく用いられる。また、疎水性重合体の重合度は2以上500以下、好ましくは2以上200以下、更に好ましくは2以上100以下である。

【0033】一般式(I)のRが疎水性基の場合の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

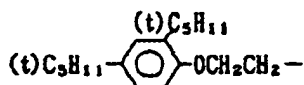
【0034】

【化4】



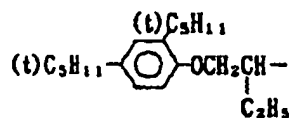
【0035】

(S-8)



【化5】

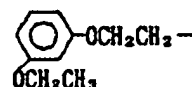
(S-9)



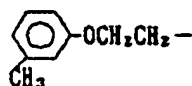
(S-10)



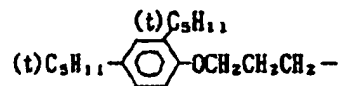
(S-11)



(S-12)



(S-13)



【0036】

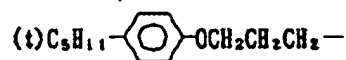
【化6】



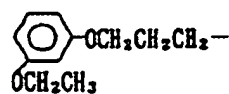
13

14

(S-14)



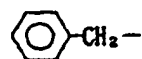
(S-15)



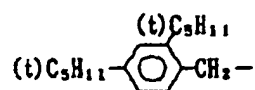
(S-16)



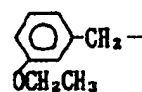
(S-17)



(S-18)



(S-19)



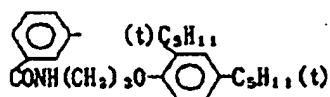
(S-20)



20

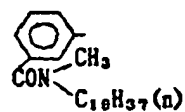
[0037]

(S-21)

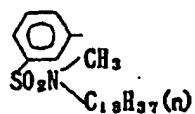


[化7]

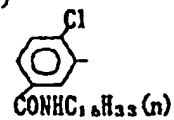
(S-22)



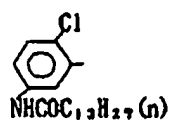
(S-23)



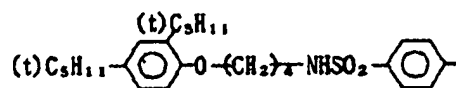
(S-24)



(S-25)



(S-26)



[0038]

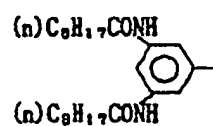
[化8]

40

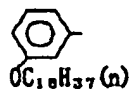
50

15

(S-27)



(S-29)

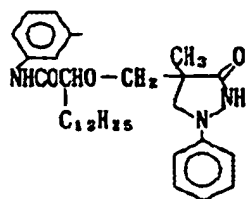


(S-31)

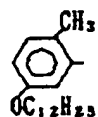


【0039】

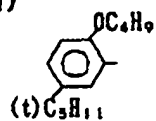
(S-33)



(S-35)



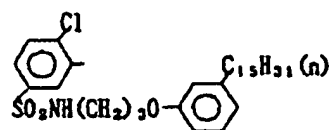
(S-37)



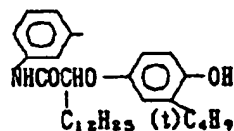
【0040】

16

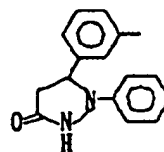
(S-28)



(S-30)

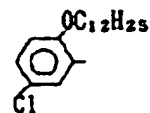


(S-32)

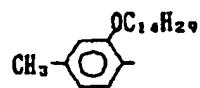


20 【化9】

(S-34)



(S-36)

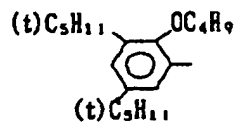


【化10】

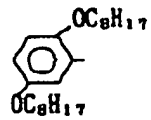
17

18

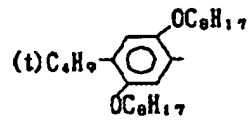
(S-38)



(S-40)

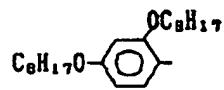


(S-42)

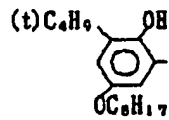


[0041]

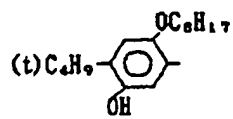
(S-43)



(S-45)

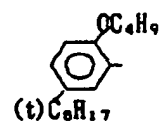


(S-47)

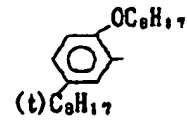


[0042]

(S-39)

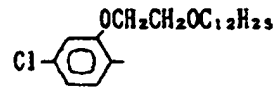


(S-41)

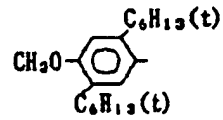


[化11]

(S-44)



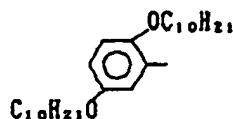
(S-46)



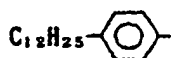
[化12]

19

(S-48)



(S-50)



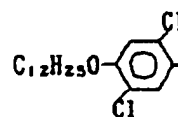
【0043】本発明の一般式(I)で表される化合物に関し、重合体Pは上記構造単位A、B及びCのうちの少なくとも1つを含む重合体である。重合体Aを構成する構造単位Aとしては具体的には、ビニルアルコール、 $\alpha$ -メチルビニルアルコール、 $\alpha$ -プロピルビニルアルコール等が挙げられる。重合体Pを構成する構造単位Bとしては酢酸ビニル、蟻酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びこれらの $\alpha$ 置換体が挙げられる。更に重合体Pを構成する構造単位Cとしてはアクリル酸、メタクリル酸又はクロトン酸(それぞれアンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む)、マレイン酸又はイタコン酸(それぞれモノアルキルエステル、アンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む)、ビニルホスホン酸、ビニル硫酸、アクリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、2-アクリルアミド-3-メチルプロパンスルホン酸又は2-メタクリルアミド-3-メチルプロパンスルホン酸(それぞれアンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む)、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド又はメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド等の水中でイオン解離する単量体単位が挙げられる。特にイタコン酸、マレイン酸が好ましい。

【0044】これらの中で構造単位Aとしては、ビニルアルコール単位が、構造単位Bとしては酢酸ビニル単位が、また構造単位Cとしてはカルボン酸(アンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む)を含むビニルモノマー単位又はスルホン酸(アンモニウム塩、又はNa、K等の金属塩を含む)を含むビニルモノマー単位がより好ましい単位である。

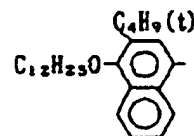
【0045】重合体Pを構成する上記構造単位A、B及びCの含量については特に制限はないが、A、B、Cの含率をそれぞれx、y、zモル%とすると、 $x+y+z=100$ 、 $0 \leq x \leq 100$ 、 $0 \leq y \leq 75$ 、 $0 \leq z \leq 100$ が好ましく、 $x+y+z=100$ 、 $0 \leq x \leq 10$

20

(S-49)



(S-51)



0、 $0 \leq y \leq 50$ 、 $0 \leq z \leq 50$ が特に好ましい。また、構造単位Cの含量が1モル%以下の場合、一般式(P)で表される重合体が水溶性又は水分散性であるためには、構造単位Aの含量は50モル%~100モル%であるのが好ましい。

【0046】本発明の一般式(I)で表される化合物は水溶性から水分散性まで広い範囲のものを含む。本発明の一般式(I)で表される化合物が水溶性又は水分散性である限りにおいては、重合体Pが上記構造単位A、B及びC以外の構造単位を含むことも何ら差し支えなく、これらの構造単位として、例えばエチレン、プロピレン、イソブテン、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル又はフッ化ビニル単位が挙げられる。該重合体Pの重合度は10~3500、好ましくは10~2000、更に好ましくは10~1000、特に好ましくは10~500である。

【0047】該重合体Pの構造単位A及びBにおけるR<sup>2</sup>の低級アルキル基としては、炭素数1~10のアルキル基が挙げられ、特にメチル基が好ましい。また、該アルキル基はヒドロキシル基、アミド基、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン酸基、スルホンアミド基等により置換されていてもよい。

【0048】本発明の一般式(I)で表される化合物は、本発明の目的により、これを構成するP及びRの最適化学組成、分子量等は異なるが、どの目的においても、PとRの重量比が $0.001 \leq R/P \leq 2$ 、より好ましくは $0.01 \leq R/P \leq 1$ の組成を有するものが特に効果が優れている。

【0049】本発明における一般式(I)で表わされる化合物の具体例を表-Aに挙げるが、これに限定されるものではない。

【0050】

【表1】

表A

化合物 No.	R	P				n <sup>25</sup>
		重合度	A <sup>+</sup> 含量 (モル%)	B <sup>+</sup> 含量 (モル%)	C含量 (モル%)	重合度
P-1	(S-1)	—	98	2	—	300
P-2	(S-1)	—	88	12	—	300
P-3	(S-1)	—	98	2	—	200
P-4	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	—	90	10	—	78
P-5	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	88	12	—	88
P-6	n-C <sub>30</sub> H <sub>61</sub>	—	88	12	—	750
P-7	n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	98	2	—	260
P-8	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (分枝)	—	98	2	—	300
P-9	ポリメタクリル酸 メチル	22	94.5	2.5	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)-CH}_3 \\   \\ \text{CONHC-CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	110
P-10	ポリスチレン	20	93.6	1.4	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\   \\ \text{COONa} \end{array}$	150
P-11	ポリオキシプロ ピレン	55	79.1	15.9	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\   \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\   \\ \text{COONa} \end{array}$	440
P-12	ポリスチレン	10	89.7	0.3	同上	45

【0051】

【表2】

表-A (つづき1)

化合物 No.	R	P					n <sup>°j</sup>
		重合度	A <sup>*1</sup> 含率 (モル%)	B <sup>*2</sup> 含率 (モル%)	C含率 (モル%)	重合度	
P-13	ポリスチレン	10	0	70.0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\   \\ \text{CONH-C-CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$	105	
P-14	ポリオキシプロ ピレン	50	95.6	2.4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\   \\ \text{CONH-C-CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$	110	2
P-15	ポリスチレン	20	95.4	1.6	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\   \\ \text{-(CH}_2\text{-C)-} \\   \\ \text{COONa} \end{array}$	85	2
P-16	ポリスチレン	20	88	2	同上	300	1
P-17	ポリメタクリル酸 メチル	30	88	2	同上	300	1
P-18	ポリアクリル酸 n-ブチル	30	88	2	同上	300	1

[0052]

[表3]

25

26

表-A (つづき2)

化合物 No.	R	重合度	P				n <sup>25</sup>	
			A <sup>1</sup> 含率 (モル%)	B <sup>2</sup> 含率 (モル%)	C含率 (モル%)	重合度		
P-20	(S-1)	—	88	2	同上	10.0	400	1
P-21	(S-1)	—	88	2	同上	7.5	300	1
P-22	(S-1)	—	88	2	同上	5.0	300	1
P-23	ポリメタクリル酸 n-ブチル	10	98	2	—	—	300	1
P-24	ポリスチレン	20	98	2	—	—	300	1
P-25	(S-7)	—	98	2	—	—	180	1
P-26	(S-8)	—	98	2	—	—	110	1
P-27	(S-10)	—	98	2	—	—	190	1
P-28	(S-18)	—	98	2	—	—	88	1
P-29	(S-27)	—	98	2	—	—	200	1
P-30	(S-50)	—	98	2	—	—	200	1
P-31	(S-39)	—	93	2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\   \\ \text{-(CH}_2\text{CH)-} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	5.0	400	1
P-32	(S-50)	—	93	2	同上	—	400	1

【0053】

【表4】

表-A (つづき3)

化合物 No.	R	P				n <sup>20</sup>
		重合度	A <sup>1</sup> 含量 (モル%)	B <sup>2</sup> 含量 (モル%)	C含量(モル%)	重合度
P-33	(S-1)	—	93	2	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)-} \\   \\ \text{COONa} \end{array}$	300
P-34	(S-38)	—	93	2	同上	300
P-35	(S-50)	—	93	2	同上	300
P-36	ポリスチレン	20	93	2	同上	1

\* 3 R-(S-P)<sub>n</sub>\* 2  $\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)-CH}_2\text{-} \\ | \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ \* 1  $\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{)-CH}_2\text{-} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ 

【0054】本発明の記録液は、上記した成分の他に下記の溶媒を混合して使用することができる。例えば；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、等の炭素数1~10のアルキルアルコール、；例えば、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラリン、デカリン、ベンゼン、トルエン、キシレン等で代表される脂肪族または芳香族炭化水

素系溶剤、；例えば、四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、ジクロロベンゼン、等のハロゲン化炭化水素系溶剤、；例えば、エチルエーテル、ブチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、等のエーテル系溶剤、；例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、等のケトン系溶剤、；例えば、ギ酸エチル、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、フェニルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、等のエステル系溶剤、；例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール、；その他のアミン系、アミド系、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素複素環系、バレロラクトン、カプロラクトン等のオキシカルボン酸の分子内エステル系等の各種溶剤が挙げられる。特に本発明の記録液においては、3-スルホレンに対しPEG-200、PEG-300等のポリエチレングリコール及び／又はN-メチルピロリドン等を併用することが望ましい。

【0055】また、本発明の記録液には、必要に応じて保湿剤、溶解化剤を含有することができる。これらの保湿剤、溶解化剤としては、特公昭58-27762号に記載されたものが好適である。具体的には、①5~7員含窒素複素環式ケトン化合物の少なくとも1種と、②脂肪族スルホン化合物、脂環式スルホン化合物又は脂環式スルホキシド化合物の少なくとも1種、との組み合わせたものが望ましい。

【0056】これらの化合物は、保湿剤および溶解化剤として著しい効果を示し、従来公知の親水性有機溶剤としてのアルキレングリコール類、アルキレングリコールのアルキルエーテル類、カルボン酸アミド誘導体、ラクトン類、ジオキシエチレン硫黄化合物、アルコールアミン類、一価、二価又は三価アルコール類、炭酸エステル類、尿素誘導体、エチレンオキシド付加物、N-ビニル-2-ピロリドンオリゴマー、ヒドロキシプロピルセルローズ等の繊維素誘導体、などを添加してもそれらの効果の減少を示さない。また、保湿剤は、ノズルの目づまりの原因の1つとして染料およびその他の化合物の乾きによる固化防止のための作用を有する。

【0057】更にノズルの目づまりのもう一つの原因としては微の発生と、それによる凝集物の発生が考えられ、防微剤も添加される。微またはバクテリアはインクジェット印刷装置におけるインク流路、保存タンク、ノズル等あらゆる部分に生存しており、栄養源、温度、温度等の増殖に適した条件が整えば、微またはバクテリアは著しく増殖し、コロニーの発生、染料をはじめとする組成物を取り込んだ凝集物を生じ、目づまりの原因を作る。



【0058】従来、微またはバクテリアに起因する目づまりの防止のために米国特許第3,705,043号に開示されているジオキシシ(2,2-ジメチル-6-アセトキシ-ジオキシシ-1,3)、特開昭50-95008号に開示されているナトリウムオマジン(2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム塩)、特開昭53-135707号に開示されている8-キノリノールクエン酸塩、特公昭54-16243号及び同54-16244号に開示されているデヒドロ酢酸ナトリウム及び1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンアミン塩及び2-(4-チアゾリル)-ベンツイミダゾールなどを用いることが知られている。本発明の記録液において、微またはバクテリアによる目づまりを防止することが望ましく、前記した公知の化合物を添加することができる。そのインキへの添加量は防微効果を保ちインクジェット特性を失わない範囲で添加することができる。

【0059】本発明の記録液には、酸素吸収剤も添加することができる。酸素吸収剤としては特開昭52-74406、特開昭53-61412に記載されている亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸塩；特開昭56-24472に記載されているD-グルコース、L-アスコルビン酸等が使用できる。

【0060】さらに表面張力調整剤としてカチオン性界面活性剤(例えばアルキルピリジウム硫酸塩等)、アニオン性界面活性剤(例えばアルキル硫酸エステルナトリウム等)、非イオン性界面活性剤(例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル等)あるいは両イオン性界面活性剤が使用できる。

【0061】また、本発明の記録液には、pH調整剤として、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、水酸化ナトリウム、ジアザピシクロウンデセン等のアルカリ、塩酸、硫酸、パラトルエンスルホン酸カリウム等の酸を使用することができる。

【0062】本発明のインキを用いることのできるインクジェットプリンターとしては特に制限はなく米国特許第3,298,030号明細書に記載されている如き電荷制御方式のもの、及び米国特許第3,747,120号明細書に記載されている如き圧力パルス方式のものなどいづれにも用いることができる。

【0063】また、本発明のインキを用いて、インクジェットプリントをするのに用いられる被印字体(記録紙)における支持体は、LBKP、NBKP等の化学バルブ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械バルブ、DIP等の古紙バルブ等からなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚み10~250 $\mu$ m、坪量は1

0~250g/m<sup>2</sup>が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

【0064】支持体上に設けられるインキ受容層には、顔料と共に水性結着剤が含有される。顔料としては、白色顔料がよく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレイ、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

【0065】インク受容層に含有される水性結着剤としては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性結着剤は単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

【0066】インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に必要に応じて、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0067】耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15重量%が好ましく、特に3~10重量%であることが好ましい。

【0068】耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜

鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。さらに界面活性剤としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤、エーテル型、エーテルエステル型のノニオン系界面活性剤、ベタイン、アミノカルボン酸塩、イミダゾリン誘導体等の両性界面活性剤のいずれも使用可能である。

【0069】その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤等が挙げられる。なお、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0070】記録紙には、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性結着剤、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダル

#### <記録液の調製>

C. I. Acid. Black 52

(C. I. -157111)

N-メチルピロリドン

ジエチレングリコール

ポリエチレングリコール (PEG-300)

本化合物P-1

水

5部

20部

20部

5部

0.5部

49.5部

上記の組成の混合物を50℃に加熱溶解し、平均孔径0.8μmのマイクロフィルタにより濾過し、目的とするインキ100部を得た。

【0074】<記録紙の作製>LBKP90部、NBKP10部からなる木材パルプ100部を濾水度CSF400ccに叩解し、タルク8部、ロジン0.7部、硫酸アルミニウム1.5部添加して秤量80g/m<sup>2</sup>の原紙を抄紙した。抄紙時にサイズプレスにより固形分1.5g/m<sup>2</sup>の酸化デンプンを付着させ、塗布用原紙とした。

【0075】一方、合成非晶質シリカ（粒径7μm）100部、シラノール変成PVA50部、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン60部、硫酸亜鉛10部よりなる固形分20%の塗布液を調製した。

【0076】前述の原紙に前記塗布液を固形分10g/m<sup>2</sup>となるようにカーテンコーターで塗布乾燥し、記録紙を作製した。

【0077】実施例2～7及び比較例A～C

実施例2～実施例7及び比較例A～Cは、染料は実施例

アルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0071】バックコート層に含有される水性結着剤としては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0072】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。なお、実施例中、部は重量部を意味する。

【0073】実施例1

1と共通成分とし、溶剤はそれぞれ表5に示す組成からなる記録液を調製した。

【0078】<試験法>上記のようにして得られたインキを用い、インクジェットプリンター（フジックスカラープレゼンテーションプリンターKaleida<富士写真フイルム（株）製>）で上記の記録紙に印画を行い「吐出安定性」及び「ドットみだれ」を評価した。

【0079】<印画テスト評価>

5点：吐出不良又はドットみだれの発生なし

4点：吐出不良又はドットみだれの若干の発生はみられるが実用上問題のないレベル

3点：印画パターンによっては吐出不良又はドットみだれが実用上問題となるレベル

2点：吐出不良又はドットみだれが実用上不可レベル

1点：吐出不良又はドットみだれの発生が著しく不可

【0080】試験結果を表5に示す。

【0081】

【表5】

表5

実施例 No.		1	2	3	4	5	6	7	A	B	C
N-メチルピロリドン		20	20	25	20	20	20	20	20	20	20
ジエチレングリコール		20	20	15	20	20	30	20	20	20	30
ポリエチレングリコール(PEG-300)		5	5	4	5	4	—	5	5	5	—
P-1		0.5	2	—	—	—	—	—	—	7	—
P-3		—	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—
P-16		—	—	—	0.5	—	—	—	—	—	—
P-22		—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—
P-31		—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—
P-33		—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—
水		54.5	53	55.5	54.5	55.5	49.5	54.5	55	48	50
印面テスト	吐出安定性	5	4	5	5	4	4	5	3	2	2
	ドットみだれ	5	5	4	5	5	5	4	2	3	3

【0082】表5は、実施例1～実施例7に示す本発明のインクジェット記録用記録液では吐出不良及びドットみだれ共に実用上問題のないレベルであることを示している。比較例A～比較例Cに示す水性インクジェット記録用記録液では、吐出不良及び／又はドットみだれが実用上問題のあるレベルであることを示している。

【0083】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、記録紙における記録液の広がり良好で吐出不良の発生がなく、かつ、ドットの異常な飛散（ドット乱れ）がないので均一で鮮明な画像を得ることができる。

15.09.94

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About the recording ink for aqueous ink jet record, especially this invention makes recording ink breathe out from the nozzle of a recording head, is faced forming an image in the record paper, and relates to the suitable recording ink for aqueous ink jet record to prevent generating of white NUKE of an image, or dot \*\*\*\*\*.

[0002]

[Description of the Prior Art] To the recording method for ink jet record, ink is conventionally injected as an ink drop from a detailed nozzle. Predetermined static electricity is given by the electrical signal and the electrostatic deflection of each ink drop is carried out with a high-pressure deflecting electrode. The method which forms an alphabetic character, a graphic form, etc. on the surface of the recording paper according to a predetermined dot matrix, A high voltage electrode draws out ink as an ink drop in static electricity from a detailed nozzle, and it accelerates. Carry out the electrostatic deflection of the ink drop with a deflecting electrode, and according to a predetermined dot matrix, answer the method which forms an alphabetic character and a graphic form in a recording paper front face, and an electrical signal, an ink drop is made to inject, and there is a method which forms an alphabetic character and a graphic form in a recording paper front face according to a predetermined dot matrix.

[0003] In such an ink jet recording method, in order to obtain a uniform and clear image, the breadth of recording ink (ink) (1) record in the paper is good, and it is required that there is no NUKE between dots (white NUKE), that there is no regurgitation nonuniformity of (2) ink and there is no unusual scattering (dot \*\*\*\*\*) of a dot, etc. However, the conventional recording ink for aqueous ink jet record was not what can fully satisfy these properties.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the recording ink for aqueous ink jet record which can form an image without white NUKE or dot \*\*\*\*\*.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is attained by the recording ink for aqueous ink jet record characterized by containing the compound expressed with the following general formula (I) 0.1 to 5% of the weight to the recording ink whole quantity in the recording ink for aqueous ink jet record containing water soluble dye.

General formula (I) R expresses a hydrophobic radical or a hydrophobic polymer among an R-(S-P) n[type (I), and, as for P, polymerization degree expresses or more 10 3500 or less polymer including at least one of the following structural units A, B, and C. n expresses 1 or 2.

[0006]

[Formula 2]

[0007] Here, it is R1. - The alkyl group of H or carbon numbers 1-6 is expressed, and it is R2. The alkyl group of -H or carbon numbers 1-10 is expressed. R3 -H or -CH3 Express and R4 expresses H, -CH3, -CH2 COOH (ammonium or a metal salt is included), or -CN. X is -H, -COOH (ammonium or a metal salt is included), or -CONH2. It expresses. Y -COOH (ammonium or a metal salt is included), -SO3 H (ammonium or a metal salt is included), -OSO3 H (ammonium or a metal salt is included), -CH2 SO3 H (ammonium or a metal salt is included), -

CONHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> SO<sub>3</sub> H (ammonium or metal salt is included) or -CONHCH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> N<sup>+</sup>3 (CH<sub>3</sub>) Cl<sup>-</sup> It expresses. ]

[0008]

[Embodiment of the Invention] Although there is especially no constraint as long as the water soluble dye in the recording ink for aqueous ink jet record of this invention is water solubility, direct dye, acid dye, reactive dye, basic dye, etc. are usable, and, as for these colors, the thing of instantiation is listed to below.

[0009]

[I] Direct dye C.I. Direct Yellow 27 (C. I.13950)

C.I. Direct Yellow 28(C.I.19555)

C.I. Direct Yellow 33(C.I.29020)

C.I. Direct Yellow 39C.I. Direct Yellow 50(C.I.29025)

C. I. Direct Yellow 86C.I. Direct Yellow 100 [0010]

C.I. Direct Red 62(C.I.29175)

\*\*\*\*\* 75 (C. I.25380)

\*\*\*\*\* 79 (C. I.29065)

\*\*\*\*\* 80 (C. I.35780)

\*\*\*\*\* 83 (C. I.29225)

\*\*\*\*\* 99 \*\*\*\*\* 220 \*\*\*\*\* 224 \*\*\*\*\* 47 (C. I.25410)

\*\*\*\*\* 48 (C. I.29125)

\*\*\*\*\* 51 (C. I.27905)

\*\*\*\*\* 90 \*\*\*\*\* 94[0011]

C.I. Direct Blue 1(C.I.24410)

\*\*\*\*\* 8 \*\*\*\*\* 71 (C. I.34140)

\*\*\*\*\* 76 (C. I.24411)

\*\*\*\*\* 78 (C. I.34200)

\*\*\*\*\* 80 \*\*\*\*\* 86 (C. I.74180)

\*\*\*\*\* 98 (C. I.23155)

\*\*\*\*\* 106 (C. I.51300)

\*\*\*\*\* 108 (C. I.51320)

\*\*\*\*\* 123 (C. I.26705)

\*\*\*\*\* 163 (C. I.33560)

\*\*\*\*\* 165[0012]

C.I. Direct Black 19(C.I.35255)

\*\*\*\*\* 38 (C. I.30235)

\*\*\*\*\* 71 (C. I.25040)

\*\*\*\*\* 74 (C. I.34180)

\*\*\*\*\* 75 (C. I.35870)

\*\*\*\*\* 112 \*\*\*\*\* 117[0013]

[II] Acid-dye C.I. Acid Yellow 17 (C. I.18965)

\*\*\*\*\* 23 (C. I.19140)

\*\*\*\*\* 25 (C. I.18835)

\*\*\*\*\* 29 (C. I.18900)

\*\*\*\*\* 38 (C. I.25135)

\*\*\*\*\* 49 \*\*\*\*\* 59 \*\*\*\*\* 61 \*\*\*\*\* 99 (C. I.13900)

\*\*\*\*\* 111 \*\*\*\*\* 114 \*\*\*\*\* 116[0014]

C.I. Acid Red 1(C.I.18050)

\*\*\*\*\* 8 (C. I.14900)

\*\*\*\*\* 32 (C. I.17065)

\*\*\*\*\* 35 (C. I.18065)

\*\*\*\*\* 37 (C. I.17045)

\*\* \*\* \*\* 42 (C. I.17070)  
 \*\* \*\* \*\* 52 (C. I.45100)  
 \*\* \*\* \*\* 80 (C. I.68215)  
 \*\* \*\* \*\* 82 (C. I.68205)  
 \*\* \*\* \*\* 83 (C. I.65220)  
 \*\* \*\* \*\* 119 \*\* \*\* \*\* 131 \*\* \*\* \*\* 133 (C. I.17995)  
 \*\* \*\* \*\* 134 (C. I.24810)  
 \*\* \*\* \*\* 154 (C. I.24800)  
 \*\* \*\* \*\* 184 (C. I.15685)  
 \*\* \*\* \*\* 249 (C. I.18134)  
 \*\* \*\* \*\* 254 \*\* \*\* \*\* 256[0015]  
 C.I. Acid Violet 11(C.I.17060)  
 \*\* \*\* \*\* 34 (C. I.61710, 61800)  
 \*\* \*\* \*\* 75[0016]  
 C.I. Acid Blue 9(C.I.42090)  
 \*\* \*\* \*\* 29 (C. I.20460)  
 \*\* \*\* \*\* 126 \*\* \*\* \*\* 171 \*\* \*\* \*\* 175 \*\* \*\* \*\* 183[0017]  
 C.I. Acid Black 1(C.I.20470)  
 \*\* \*\* \*\* 24 (C. I.26370)  
 \*\* \*\* \*\* 26 (C. I.26070)  
 \*\* \*\* \*\* 48 (C. I.65005)  
 \*\* \*\* \*\* 52 (C. I.15711)  
 \*\* \*\* \*\* 58 \*\* \*\* \*\* 60 \*\* \*\* \*\* 94 (C. I.30336)  
 \*\* \*\* \*\* 107 \*\* \*\* \*\* 109 \*\* \*\* \*\* 119 \*\* \*\* \*\* 131 \*\* \*\* \*\* 155[0018]  
 [III] Reactive dye C.I. Reactive Blue 7 (C. I.74460)  
 \*\* \*\* \*\* 14 \*\* \*\* \*\* 15 \*\* \*\* \*\* 18 \*\* \*\* \*\* 21 \*\* \*\* \*\* 25[0019]  
 C. I. Reactive Yellow 1 \*\* \*\* \*\* 2 (C. I.18972)  
 \*\* \*\* \*\* 3 (C. I.13245)  
 \*\* \*\* \*\* 13 \*\* \*\* \*\* 14 \*\* \*\* \*\* 15 \*\* \*\* \*\* 17 (C. I.18852)  
 [0020]  
 C. I. Reactive Red 2 \*\* \*\* \*\* 6 (C. I.17965)  
 \*\* \*\* \*\* 112 \*\* \*\* \*\* 17 (C. I.18155)  
 \*\* \*\* \*\* 23 \*\* \*\* \*\* 66[0021]  
 C.I. Reactive Violet 2(C.I.18157)  
 \*\* \*\* \*\* 4 \*\* \*\* \*\* 8 \*\* \*\* \*\* 9[0022]  
 [IV] Basic dye C.I. Basic Yellow 11 (C. I.48055)  
 \*\* \*\* \*\* 14 \*\* \*\* \*\* 21 \*\* \*\* \*\* 32[0023]  
 C.I. Basic Red 1(C.I.45160)  
 \*\* \*\* \*\* 2 (C. I.50240)  
 \*\* \*\* \*\* 9 (C. I.42500)  
 \*\* \*\* \*\* 12 (C. I.48070)  
 \*\* \*\* \*\* 13 (C. I.48015)  
 [0024]  
 C.I. Basic Violet 3(C.I.42555)  
 \*\* \*\* \*\* 7 (C. I.48020)  
 \*\* \*\* \*\* 14 (C. I.42510)  
 [0025]  
 C.I. Basic Black 3(C.I.51005)  
 \*\* \*\* \*\* 9 (C. I.52015)  
 \*\* \*\* \*\* 24 (C. I.52030)  
 \*\* \*\* \*\* 25 (C. I.52025)

[0026] The addition to the inside of the ink constituent of these colors is determined as a printed object (detail paper) front face by the color intensity of the image by which the ink jet was carried out. The color intensity of an image is decided by the interaction of ink and a printed object, and the addition to the ink of these colors is decided by relation with a printed object. For this reason, it is desirable to total ink constituent weight 0.2 - 15 weight section addition and to carry out 0.5-10 weight section addition of one sort or two sorts or more of water soluble dye desirably, and it is [ in / in yellow MAZENDA, cyanogen, and black ink adjustment / the ink of each color ] 2 - 9 weight section most suitably.

[0027] This invention carries out 0.1-5 weight section content of the compound expressed with the following general formula (I) to the recording ink whole quantity with the above-mentioned water soluble dye. If there are few contents of the compound expressed with a general formula (I) than the 0.1 weight section, unusual scattering of a dot will occur, and if 5 weight sections are exceeded, the dischargeability in a nozzle will become unstable.

General formula (I) R expresses a hydrophobic radical or a hydrophobic polymer among an R-(S-P) n[type (I), and, as for P, polymerization degree expresses or more 10 3500 or less polymer including at least one of the following structural units A, B, and C. n expresses 1 or 2.

[0028]

[Formula 3]

[0029] Here, it is R1. - The alkyl group of H or carbon numbers 1-6 is expressed, and it is R2. The alkyl group of -H or carbon numbers 1-10 is expressed. R3 -H or -CH3 Express and R4 expresses H, -CH3, -CH2 COOH (ammonium or a metal salt is included), or -CN. X is -H, -COOH (ammonium or a metal salt is included), or -CONH2. It expresses. Y -COOH (ammonium or a metal salt is included), -SO3 H (ammonium or a metal salt is included), -OSO3 H (ammonium or a metal salt is included), -CH2 SO3 H (ammonium or a metal salt is included), -CONHC(CH3)2 CH2 SO3 H (ammonium or metal salt is included) or -CONHCH2 CH2 CH2 N+3 (CH3) Cl- It expresses. ]

[0030] What denaturalized the random of the vinyl alcohol containing the random, the block copolymer, or the 3rd monomer component that has anionic radicals, such as a carboxyl group, further of vinyl alcohol and vinyl ester, and vinyl ester, or the end of a block copolymer with the alkyl group or the hydrophobic polymer as a typical example of a compound expressed with the above-mentioned general formula (I) is mentioned. It sets to a general formula (I) and is R1. -H is desirable and it is R2. -CH3 It is desirable. As a hydrophobic radical of R in a general formula (I), there are aliphatic series radicals (for example, an alkyl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, etc.), aromatic series radicals (for example, a phenyl group, a naphthyl group, etc.), and an alicycle radical, and these contain what is permuted. As a substituent, an aliphatic series radical, an aromatic series radical, an alicycle radical, a heterocycle radical, a halogen atom, a hydroxyl group, a cyano group, a nitro group, N-permutation sulfamoyl group, a carbamoyl group, the acylamino radical, an alkyl sulfonylamino radical, an aryl sulfonylamino radical, an alkoxy group, an aryloxy group, an aralkyl radical, an acyl group, etc. are mentioned.

[0031] the case where the hydrophobic radical of R in a general formula (I) is an alkyl group -- carbon numbers 3-70 -- desirable -- 4-50 -- especially 8-24 are desirable. Furthermore, in the case of the alicycle radical which is not permuted [ a permutation or ], an aromatic hydrocarbon radical, or a hydrophobic polymer, compatibility of R with water soluble dye is high, and its effectiveness which raises the distributed stability of water soluble dye is more large.

[0032] moreover, the polyoxyalkylene of insolubility [ water / which are represented by the polystyrene and its derivative, the polymethacrylic acid ester (for example, polymethyl methacrylate) and its derivative the poly ARIKURU acid ester and its derivative, the polybutene, the polyvinyl acetate the Pori Bertha Chick acid vinyl etc. when R in a general formula (I) is the hydrophobic polymer / the vinyl polymerization object of insolubility / water /, the vinyl copolymer, and the water like polyoxypropylene or polyoxy tetramethylen ] -- water-insoluble nature polymers, such as a polyamide and polyester, etc. are mentioned further. A polyvinyl chloride is especially used for polystyrene and its derivative, polymethacrylic acid ester and its derivative, polyacrylic ester, and its derivative list preferably. Moreover, the polymerization degree of a hydrophobic polymer is 100 or less [ 2 or more ] still more preferably 200 or less [ 2 or more ] preferably 500 or less [ 2 or more ].

[0033] Although an example in case R of a general formula (I) is a hydrophobic radical is given to below, it is not limited to these.

[0034]

[Formula 4]

[0035]

[Formula 5]

[0036]

[Formula 6]



[0037]  
[Formula 7]

[0038]  
[Formula 8]

[0039]  
[Formula 9]

[0040]  
[Formula 10]

[0041]  
[Formula 11]

[0042]  
[Formula 12]

[0043] It is the polymer with which Polymer P contains at least one of the above-mentioned structural units A, B, and C about the compound expressed with the general formula (I) of this invention. Specifically as a structural unit A which constitutes Polymer A, vinyl alcohol, alpha-methylvinyl alcohol, alpha-propyl vinyl alcohol, etc. are mentioned. As a structural unit B which constitutes Polymer P, vinyl acetate, formic acid vinyl, propionic-acid vinyl, and these alpha substitution products are mentioned. furthermore -- as the structural unit C which constitutes Polymer P -- an acrylic acid, a methacrylic acid, or a crotonic acid (respectively -- ammonium salt --) or metal salts, such as Na and K, are included -- a maleic acid or an itaconic acid (respectively -- monoalkyl ester --) The vinyl phosphonic acid containing metal salts, such as ammonium salt, or Na, K, a vinyl sulfuric acid, an acrylic sulfonic acid, an methacrylic sulfonic acid, a 2-acrylamide-3-methyl propane sulfonic acid, or a 2-methacrylamide-3-methyl propane sulfonic acid (respectively -- ammonium salt --) Or the monomeric unit which carries out ionic dissociation by underwater [, such as acrylamide propyl trimethylammonium chloride containing metal salts, such as Na and K, or methacrylamide propyl trimethylammonium chloride, ] is mentioned. Especially an itaconic acid and a maleic acid are desirable.

[0044] The vinyl monomeric unit in which a vinyl alcohol unit contains in these the vinyl monomeric unit or sulfonic acid (metal salts, such as ammonium salt, or Na, K, are included) with which a vinyl acetate unit contains a carboxylic acid (metal salts, such as ammonium salt, or Na, K, are included) as a structural unit C again as a structural unit B as a structural unit A is a more desirable unit.

[0045] Although there is especially no limit about the content of the above-mentioned structural units A, B, and C which constitute Polymer P, when the content of A, B, and C is made into x, y, and z mol %, respectively,  $x+y+z=100$ ,  $0 \leq x \leq 100$ ,  $0 \leq y \leq 75$ , and  $0 \leq z \leq 100$  are desirable, and  $x+y+z=100$ ,  $0 \leq x \leq 100$ ,  $0 \leq y \leq 50$ , and especially  $0 \leq z \leq 50$  are desirable. Moreover, when the content of a structural unit C is less than [ 1 mol % ], in order for the polymer expressed with a general formula (P) to be water solubility or water-dispersion, as for the content of a structural unit A, it is desirable that it is [ 50 mol / % - 100 mol ] %.

[0046] The compound expressed with the general formula (I) of this invention contains the thing of the range large from water solubility to water-dispersion. In the limitation whose compound expressed with the general formula (I) of this invention is water solubility or water-dispersion, it does not interfere at all that Polymer P includes the above-mentioned structural units A and B and structural units other than C, either, and ethylene, a propylene, iso PUTEN, acrylonitrile, acrylamide, methacrylamide, N-vinyl pyrrolidone, a vinyl chloride, or a vinyl fluoride unit is

mentioned as these structural units. the polymerization degree of this polymer P -- 10-3500 -- desirable -- 10-2000 -- further -- desirable -- 10-1000 -- it is 10-500 especially preferably.

[0047] R<sub>2</sub> in the structural units A and B of this polymer P As a low-grade alkyl group, the alkyl group of carbon numbers 1-10 is mentioned, and especially a methyl group is desirable.

Moreover, this alkyl group may be permuted by hydroxyl, an amide group, the carboxyl group, the sulfonic group, the sulfinic-acid radical, the sulfonamide radical, etc.

[0048] Although the optimal chemical composition of P and R, molecular weight, etc. from which the compound expressed with the general formula (I) of this invention constitutes this for the purpose of this invention differ from each other, in every purpose, 0.001 ≤ reserve production ratio ≤ 2 are excellent in the weight ratio of P and R, and especially the thing that has the presentation of 0.01 ≤ reserve production ratio ≤ 1 more preferably is excellent in effectiveness.

[0049] Although the example of a compound expressed with the general formula (I) in this invention is given to table-A, it is not limited to this.

[0050]

[Table 1]

[0051]  
[Table 2]

[0052]  
[Table 3]

[0053]  
[Table 4]



[0054] The following solvent can be mixed and used for the recording ink of this invention besides the above-mentioned component. for example,; -- methyl alcohol, ethyl alcohol, and n-propyl alcohol -- Isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, sec-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, isobutyl alcohol, pentyl alcohol, Alkyl alcohol of the carbon numbers 1-10 of hexyl alcohol, heptyl alcohol, octyl alcohol, nonyl alcohol, decyl alcohol, etc.; for example A cyclopentane, a hexane, a cyclohexane, a heptane, an octane, Nonane, Deccan, undecane, dodecane, and trideca non, the aliphatic series or the aromatic hydrocarbons solvent represented with a tetralin, a decalin, benzene, toluene, a xylene, etc.; for example Halogenated hydrocarbon solvents, such as a carbon

tetrachloride, a trichloroethylene, tetrachloroethane, and a dichlorobenzene; for example Ethers solvents, such as ethyl ether, butyl ether, ethylene glycol diethylether, and ethylene glycol monoethyl ether; for example Ketones, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl propyl ketone, methyl amyl ketone, and a cyclohexanone : for example Ester solvents, such as an ethyl formate, methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate, phenyl acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, and ethyl lactate; for example Polyhydric alcohol, such as ethylene glycol, propylene glycol, and a glycerol, ; Various solvents, such as an intramolecular ester system of hydroxy acid, such as nitrogen-containing heterocycle systems, such as other amine systems, an amide system, a N-methyl-2-pyrrolidone, and 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, a valerolactone, and a caprolactone, are mentioned. In especially the recording ink of this invention, it is desirable to use together the polyethylene glycol of PEG-200 and PEG-300 grade, N-methyl pyrrolidone, etc. to 3-SURUHOREN.

[0055] Moreover, in the recording ink of this invention, a moisturizer and a solubilizer can be contained if needed. As these moisturizers and a solubilizer, what was indicated by JP,58-27762,B is suitable. Specifically, at least one sort of \*\*5 - 7 member nitrogen-containing heterocycle type ketone compound and at least one sort of \*\* aliphatic series sulfone compound, an alicyclic sulfone compound, or an alicyclic sulfoxide compound of combined things are desirable.

[0056] These compounds show effectiveness remarkable as \*\*\*\*\* and a solubilizer, and even if they add fibrin derivatives, such as the alkylene glycol as a well-known hydrophilic organic solvent, the alkyl ether of alkylene glycol, a carboxylic amide derivative, lactone, a dioxy ethylene sulfur compound, alcoholic amines, monovalence, bivalence or trihydric alcohol, carbonates, a urea derivative, an ethylene oxide addition product, N-vinyl-2-pyrrolidone oligomer, and a hydroxypropyl cellulose, etc. conventionally, they do not show reduction of those effectiveness. Moreover, a moisturizer has the operation for the solidification prevention by dryness of the compound of a color and others as one of the causes of the loading of a nozzle.

[0057] Furthermore, as another cause of the loading of a nozzle, generating of mold and generating of the aggregate by it can be considered, and an antifungal agent is also added. Mold or bacteria survives into all parts, such as ink passage in an ink jet airline printer, a preservation tank, and a nozzle, and if the conditions suitable for growth of a nutrient, temperature, temperature, etc. are ready, it will increase remarkably, and mold or bacteria will produce the aggregate which took in constituents including generating of a colony, and a color, and will make the cause of loading.

[0058] The dioxin currently indicated by U.S. Pat. No. 3,705,043 for prevention of the loading which originates in mold or bacteria conventionally (2 and 2-dimethyl-6-acetoxy-dioxin - 1 three), Sodium OMAJIN currently indicated by JP,50-95008,A (2-pyridine thiol-1-oxide sodium salt), The eight-quinolinol citrate currently indicated by JP,53-135707,A, A sodium-dehydroacetate [ which is indicated by JP,54-16243,B and 54-16244 ] and 1, and 2-bends iso thiazoline-3-on-amine salt and 2 -(4-thiazolyl)- Using the Benz imidazole etc. is known. In the recording ink of this invention, it is desirable to prevent the loading by mold or bacteria, and it can add the above mentioned well-known compound. The addition to the ink can be added in the range which maintains a mildew resistant effect and does not lose an ink jet property.

[0059] An oxygen absorbent can also be added in the recording ink of this invention. Sulfites indicated by JP,52-74406,A and JP,53-61412,A as an oxygen absorbent, such as a sodium sulfite and a sodium hydrogensulfite; D-glucose, L-ascorbic acid, etc. which are indicated by JP,56-24472,A can be used.

[0060] Furthermore, cationic surface active agents (for example, alkyl pilus JIUMU sulfate etc.), anionic surface active agents (for example, alkyl-sulfuric-acid ester sodium etc.), nonionic surfactants (for example, polyoxyethylene alkyl ether etc.), or both ionic surfactants can be used as a surface-tension regulator.

[0061] Moreover, acids, such as alkali, such as diethanolamine, triethanolamine, a sodium

hydroxide, and diazabicycloundecen, a hydrochloric acid, a sulfuric acid, and a Para toluenesulfonic acid potassium, can be used for the recording ink of this invention as a pH regulator.

[0062] As an ink jet printer which can use the ink of this invention, the thing of the \*\*\*\*\* control system which there is not and is indicated by the U.S. Pat. No. 3,298,030 specification, the thing of the \*\*\*\* pressure pulse method indicated by the U.S. Pat. No. 3,747,120 specification, etc. can use especially a limit for all.

[0063] Moreover, the base material in the printed object (recording paper) used for carrying out an ink jet print using the ink of this invention Chemical pulp, such as LBKP and NBKP, GP, PGW, RMP, TMP, recycled pulp, such as mechanical pulp, such as CTMP, and CMP, corrosion gage point, and DIP, etc. -- since -- What mixed additives, such as the conventional well-known pigment, a binder, a sizing compound, a fixing agent, a cation agent, and a paper reinforcing agent, if needed, and was manufactured with various equipments, such as a Fortlinear paper machine and a cylinder machine, is usable. Besides these base materials, you may be any of a synthetic paper and a plastic film sheet, and the thickness of 10-250 micrometers of a base material and a basis weight are 10 - 250 g/m<sup>2</sup>. It is desirable. An ink absorbing layer and a back coat layer may be prepared as it is, and after preparing size press and an anchor coat layer with starch, polyvinyl alcohol, etc., an ink absorbing layer and a back coat layer may be prepared in a base material. Furthermore, calender equipments, such as a machine calender, TG calender, and a software calender, may perform flattening processing to a base material.

[0064] In the ink acceptance layer prepared on a base material, an aquosity binder contains with a pigment. As a pigment, white pigments are good and organic pigments, such as inorganic white pigments, such as a calcium carbonate, a kaolin, talc, clay, diatomaceous earth, synthetic amorphous silica, aluminum silicate, a magnesium silicate, a calcium silicate, an aluminum hydroxide, an alumina, a lithopone, a zeolite, a barium sulfate, a calcium sulfate, a titanium dioxide, zinc sulfide, and zinc carbonate, a styrene system pigment, an acrylic pigment, a urea-resin, and melamine resin, etc. are mentioned as white pigments. As white pigments contained in an ink absorbing layer, a porous inorganic pigment is good and synthetic amorphous silica especially with a large pore area etc. is suitable. Although all of the water silicic acid obtained according to the silicic anhydride obtained according to a dry process and wet process of synthetic amorphous silica are usable, it is desirable to use especially water silicic acid.

[0065] As an aquosity binder contained in an ink absorbing layer, water-dispersion macromolecules, such as water soluble polymers, such as polyvinyl alcohol, silanol denaturation polyvinyl alcohol, starch, cation-ized starch, casein, gelatin, a carboxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, and a polyvinyl pyrrolidone, a styrene butadiene latex, and an acrylic emulsion, etc. are mentioned. these aquosity binders are independent -- or two or more sorts can be used together and it can use. Especially in this invention, polyvinyl alcohol and silanol denaturation polyvinyl alcohol are suitable also in these in respect of the adhesion over a pigment, and the peeling resistance of an ink absorbing layer.

[0066] An ink absorbing layer can contain the deck-watertight-luminaire-ized agent, the light-fast improver, the surfactant, and the other additives other than a pigment and an aquosity binder if needed.

[0067] The deck-watertight-luminaire-ized agent is effective in deck-watertight-luminaire-izing of an image, and its cation resin is desirable especially as these deck-watertight-luminaire-ized agents. As such cation resin, polyamide polyamine epichlorohydrin, polyethyleneimine, a polyamine sulfone, a dimethyl diaryl ammoniumchloride polymerization object, cation polyacrylamide, colloidal silica, etc. are mentioned, and polyamide polyamine epichlorohydrin is suitable especially in these cation resin. The content of these cation resin has 1 - 15 desirable % of the weight to the total solids of an ink absorbing layer, and it is especially desirable that it is 3 - 10 % of the weight.

[0068] As a light-fast improver, the ultraviolet ray absorbent of benzotriazol systems, such as a

zinc sulfate, a zinc oxide, a HINDA amine system anti-oxidant, and a benzophenone, etc. is mentioned. A zinc sulfate is suitable especially in these. As a surface active agent, all of amphoteric surface active agents, such as the Nonion system surface active agent of anion system surface active agents, such as carboxylate, a sulfonate, a sulfate salt, and phosphate, an ether mold, and an ether ester mold, a betaine, aminocarboxylate, and an imidazoline derivative, are still more nearly usable.

[0069] As an additive added by other ink absorbing layers, a pigment agent, a thickener, a defoaming agent, a color, a fluorescent brightener, antiseptics, pH regulator, etc. are mentioned. In addition, one layer or two-layer are sufficient as an ink absorbing layer.

[0070] A back coat layer can also be prepared in the detail paper, and the component of white pigments, an aqueous binder, and others is mentioned to it as a component which can be added in this layer. As white pigments contained in a back coat layer For example, precipitated calcium carbonate, whiting, a kaolin, talc, A calcium sulfate, a barium sulfate, a titanium dioxide, a zinc oxide, zinc sulfide, Zinc carbonate, a satin white, aluminum silicate, the diatom earth, a calcium silicate, A magnesium silicate, synthetic amorphous silica, colloidal silica, a colloidal alumina, Pseudo-boehmite, an aluminum hydroxide, an alumina, a lithopone, a zeolite, Organic pigments, such as white inorganic pigments, such as hydrated halloysite, a magnesium carbonate, and a magnesium hydroxide, a styrene system plastics pigment, an acrylic plastics pigment, polyethylene, a microcapsule, a urea-resin, and melamine resin, etc. are mentioned.

[0071] As an aqueous binder contained in a back coat layer, water-dispersion macromolecules, such as water soluble polymers, such as styrene / maleate copolymer, styrene / acrylate copolymer, polyvinyl alcohol, silanol denaturation polyvinyl alcohol, starch, cation-ized starch, casein, gelatin, a carboxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, and a polyvinyl pyrrolidone, a styrene butadiene latex, and an acrylic emulsion, etc. are mentioned. As a component of others which are contained in a back coat layer, a defoaming agent, foam suppressor, a color, a fluorescent brightener, antiseptics, a deck-watertight-luminaire-ized agent, etc. are mentioned.

[0072]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained. In addition, the section means the weight section among an example.

[0073] example 1 <Preparation of recording ink> C.I.Acid Black 52 (C. I.-157111) The five sections N-methyl pyrrolidone The 20 sections Diethylene glycol The 20 sections Polyethylene glycol (PEG-300) The five sections This compound P-1 The 0.5 sections Water The heating dissolution of the mixture of a presentation of the 49.5 section above was carried out at 50 degrees C, it filtered by the microfilter of 0.8 micrometers of average apertures, and the ink 100 section made into the purpose was obtained.

[0074] the wood pulp 100 section which consists of the <production of the recording paper> LBKP90 section, and the NBKP10 section -- freshness CSF400cc -- beating -- carrying out -- the talc 8 section, the rosin 0.7 section, and aluminum-sulfate 1.5 section addition -- carrying out -- weighing capacity 80 g/m<sup>2</sup> Paper making of the stencil paper was carried out. It is solid content 1.5 g/m<sup>2</sup> by size press at the time of paper making. The oxidized starch was made to adhere and it considered as the stencil paper for spreading.

[0075] On the other hand, the coating liquid of 20% of solid content which consists of the synthetic amorphous silica (particle size of 7 micrometers) 100 section, the silanol conversion PVA50 section, the polyamide-polyamine-epichlorohydrin 60 section, and the zinc-sulfate 10 section was prepared.

[0076] It is said coating liquid to the above-mentioned stencil paper Solid content 10 g/m<sup>2</sup> Spreading desiccation was carried out by the curtain coating machine so that it might become, and the recording paper was produced.

[0077] Examples 2-7 and the example A-C example 2 of a comparison - an example 7, and example A-C of a comparison used the color as the example 1 and the common component, and the solvent prepared the recording ink which consists of a presentation shown in Table 5,

respectively.

[0078] The <examining method> Using the ink obtained as mentioned above, the ink jet printer (Fujix color presentation printer Kaleida <the Fuji Photo Film Co., Ltd. make>) performed the print on the above-mentioned recording paper, and "regurgitation stability" and "dot \*\*\*\*\*" were evaluated.

[0079] <print test evaluation> 5 point: -- practically, generating of the poor improper level 1 point:regurgitation or dot \*\*\*\*\* is remarkable, and the poor with four : a level of three which is satisfactory practically although generating of some of poor regurgitation or dot \*\*\*\*\* is seen : two generating-less level [ from which the poor regurgitation or dot \*\*\*\*\* poses a problem practically depending on a print pattern ]:regurgitation or dot \*\*\*\*\* of the poor regurgitation or dot \*\*\*\*\* is improper -- [0080] A test result is shown in Table 5.

[0081]

[Table 5]

[0082] Table 5 shows that it is the level which does not have a problem in the poor regurgitation and dot \*\*\*\*\* practically with the recording ink for ink jet record of this invention shown in an example 1 - an example 7. The recording ink for aquosity ink jet record shown in the example A of a comparison - the example C of a comparison shows that the poor regurgitation and/or dot \*\*\*\*\* are the level which has a problem practically.

[0083]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, the breadth of the recording ink in the recording paper is good, and since there is no generating of the poor regurgitation and there is no unusual scattering (dot turbulence) of a dot, a uniform and clear image can be obtained.